

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-247658

(43)Date of publication of application : 12.09.2000

(51)Int.Cl.

C03B 18/18

(21)Application number : 11-045498

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.1999

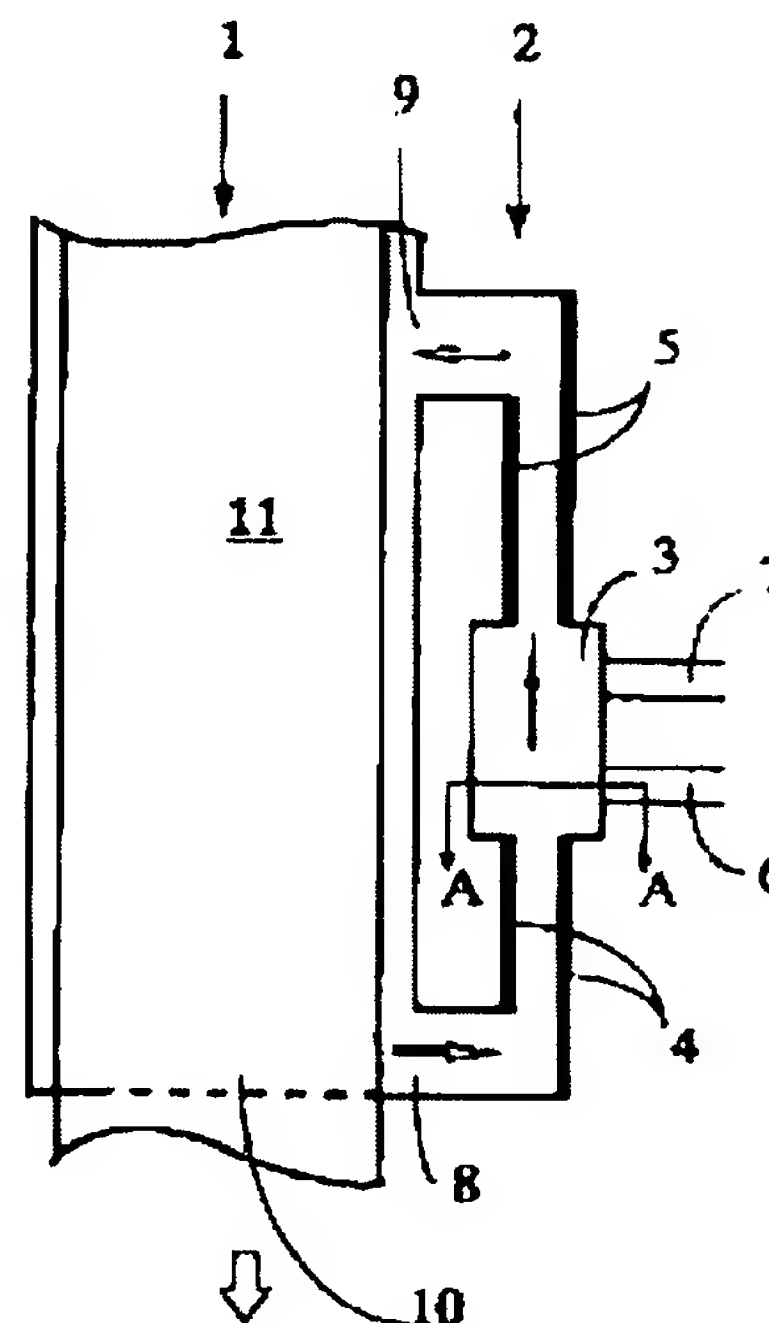
(72)Inventor : HAYASHI YASUO  
MUKAI TAKASHI  
TANII SHIRO  
UEHORI TORU

## (54) PRODUCTION OF FLOAT GLASS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a process for producing float glass which decreases tin oxide defects.

SOLUTION: The oxygen concentration in molten tin is controlled below the saturated solubility of the oxygen with respect to the molten tin in all places in a tin bath by such a method of withdrawing part of the molten tin in the tin bath 1 from a molten tin withdrawable port 8 and removing the oxygen dissolved in the molten tin in a tin oxide removal vessel 3, then returning the molten tin from a molten tin return port 9 into the tin bath 1.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a manufacturing method of a float glass which floats melting glass on molten metal in a molten-metal bath, and manufactures sheet glass, A manufacturing method of a float glass which controls an oxygen density in molten metal in a molten-metal bath to less than saturation

solubility of oxygen to molten metal at all the places in a molten-metal bath.

[Claim 2]By returning to a molten-metal bath after removing oxygen which extracts some molten metal in a molten-metal bath from a molten-metal bath, and is dissolving it in extracted molten metal, A manufacturing method of the float glass according to claim 1 which controls an oxygen density in molten metal in a molten-metal bath to less than saturation solubility of oxygen to molten metal at all the places in a molten-metal bath.

[Claim 3]Are less than minimum temperature of molten metal in a molten-metal bath, and molten metal which extracted and extracted some molten metal in a molten-metal bath from a molten-metal bath is cooled to a temperature higher than a coagulating point of molten metal, Next, by returning in [ after removing a metallic oxide which exists in inside of molten metal generated and extracted by the reaction of molten metal and oxygen, or the surface ] a molten-metal bath, A manufacturing method of the float glass according to claim 2 which controls an oxygen density in molten metal in a molten-metal bath to less than saturation solubility of oxygen to molten metal at all the places in a molten-metal bath.

[Claim 4]A manufacturing method of the float glass according to claim 3 which removes said metallic oxide by filtration.

[Claim 5]A manufacturing method of the float glass according to claim 3 removed by making it react to a substance which reacts to a metallic oxide and evaporates said metallic oxide, and making it evaporate.

[Claim 6]Claims 1-5 which are tin are [ said metal ] the manufacturing methods of a float glass of a description either.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## **DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of a float glass which reduces the fault originating in metallic oxides, such as a tin oxide fault.

[0002]

[Description of the Prior Art]In manufacture of a float glass, it is important to reduce the dissolutions of oxygen to melting tin in tin bath. It is because one of Reasons causes [ that the oxygen which dissolved into melting tin adheres to the undersurface or the upper surface of a float glass, and serves as a product fault / of tin oxide ] generation.

[0003]In order to prevent contact of melting tin in tin bath, and oxygen conventionally, tin bath is made as much as possible into sealed structure, In order to prevent invasion of air, the nitrogen gas of a high grade is blown as a controlled atmosphere for protection, and in order to remove oxygen in a small amount of air which still invades in addition, some hydrogen gas is blown simultaneously. In order to prevent invasion of oxygen in the air, the pressure of the controlled atmosphere for protection in tin bath is high set up a little rather than the atmospheric pressure of the tin bath exterior.

[0004]

[Problem to be solved by the invention]In recent years, tin oxide fault reduction much more for the improvement in a manufacturing yield is called for. In order to meet this demand, it is necessary to take the direct method of removing the oxygen itself dissolved in melting tin, and reducing the oxygen density in melting tin in tin bath.

[0005]If it was in the manufacturing method of the float glass currently performed conventionally, reduction of the dissolutions of oxygen to melting tin was aimed at by reducing the oxygen density of the melting tin upper part in tin bath. However, as a method of reducing the concentration of the oxygen which has once dissolved in melting tin, this method is indirect, and the effect is restrictive. This invention aims at offer of the manufacturing method of the float glass which solves the above problem.

[0006]

[Means for solving problem]In the manufacturing method of the float glass which this invention floats melting glass on the molten metal in a molten-metal bath, and manufactures sheet glass, The manufacturing method of a float glass which controls the oxygen density in the molten metal in a molten-metal bath to less than the saturation solubility of oxygen to molten metal at all the places in a molten-metal bath is provided.

[0007]

[Mode for carrying out the invention]In manufacture of a float glass, the metallic oxide which melting tin is usually used as molten metal, and becomes a problem as a product fault is tin oxide. Below, the case where the metallic oxide which becomes a problem as a product fault is tin oxide is described, using melting tin as molten metal. The molten-metal bath or tin bath in this invention is a tub of sealed structure in general.

[0008]In this invention, the oxygen density in melting tin in tin bath is made into less than the saturation solubility of oxygen to melting tin at all the places in tin bath. Thereby at any places of tin bath, oxygen cannot be in a supersaturation state. Therefore, generating of the tin oxide which supersaturation oxygen reacts to melting tin and generates can be prevented.

[0009]The saturation solubility of oxygen to melting tin decreases with a temperature fall, and is called for from the lower type based on Trans.Faraday Soc. and 61(1965)451–page (4) type. In a lower type,  $c$  is the saturation solubility of oxygen of atomic % display, and  $T$  is the temperature of an absolute temperature display.

[0010]

[Mathematical formula 1] $\log_{10}[(1-c)^{1/2}c] = -5670/T + 4.12$  [0011] In order to make the oxygen density in melting tin in tin bath into less than saturation solubility at all the places in tin bath, it is preferred to extract some melting tin in tin bath from tin bath, to discharge the oxygen which is dissolving in melting tin out of melting tin, and then to return melting tin to tin bath. By being aimed at [ some / not the whole but ] melting tin, the oxygen density in melting tin can be reduced efficiently.

[0012]In this invention, the method of making the oxygen density in melting tin in tin bath less than saturation solubility at all the places in tin bath, i.e., the method of using that the saturation solubility of oxygen to melting tin decreases with a temperature fall, is explained below. This method extracts melting tin in tin bath, is less than the minimum temperature of melting tin in tin bath, and cools it to a temperature higher than the melting point of tin, the tin oxide which exists in the inside of melting tin or the melting tin surface next is removed, and the melting tin extracted next is returned in tin bath.

[0013]Under the present circumstances, by being less than minimum temperature of melting tin in tin bath, and cooling extracted melting tin to a temperature higher than the melting point of tin, oxygen which is dissolving more than saturation solubility to minimum temperature of melting tin in tin bath reacts to tin, becomes tin oxide, and removes this tin oxide. As a result, as for an oxygen density of melting tin returned in tin bath, less than saturation solubility becomes at all the places in tin bath. As a method of removing tin oxide, a method A of using filtration and a method B of using a chemical reaction are mentioned.

[0014]A substance which cannot react to melting tin easily must be used for filtration of a

method A. What uses lithium aluminium silicate as the main ingredients from this viewpoint, It is preferred to use a ceramics filter which consists of a substance chosen from a group which consists of what uses as the main ingredients what uses alumina as the main ingredients, a thing which uses aluminium silicate as the main ingredients, a thing which uses cordierite as the main ingredients, and silicon carbide. It is determined from viewpoints of a thermal shock, stress, etc. which a ceramics filter receives which substance is used.

[0015]For example, if a ceramics filter with small size does not have stress concentration at a stationary type, and a mechanical strength is not needed so much, and it is used into tin, dipping thoroughly, there is little restriction to a thermal expansion characteristic, and if it is use at around 600 more \*\*, high temperature strength will also be small and will end. In this case, it is enough if what uses inexpensive aluminium silicate as the main ingredients is chosen.

[0016]On the other hand, in the case of working or big size, use of what needs to raise a mechanical strength since stress concentration occurs, and uses silicon carbide as the main ingredients is preferred. When using it at further hot about 1100 \*\*, it is preferred to use what needs to raise high temperature strength and uses alumina as the main ingredients. When flooding some ceramics filters with melting tin, use of what needs to make a coefficient of thermal expansion small in order to prevent destruction by the thermal expansion difference of a ceramics filter and melting tin, and uses lithium aluminium silicate or cordierite as the main ingredients is preferred.

[0017]As for melting tin, since surface tension is high, in order to obtain sufficient filtration performance, average pore sizes are 600 micrometers – 2000 micrometers, and it is preferred that porosity uses the ceramics filter which is not less than 60%. When an average pore size is less than 600 micrometers, pressure loss is too large and melting tin has a possibility that a ceramics filter cannot be passed. When an average pore size exceeds 2000 micrometers, there is a possibility that the tin oxide which should be filtered may pass. When porosity is less than 60%, pressure loss is too large and melting tin has a possibility that a ceramics filter cannot be passed.

[0018]The method B makes the substance and tin oxide which react to tin oxide and are evaporated react, and discharges the resultant outside. React to tin oxide and the resultant as a substance used as a gas, Ammonium chloride, an ammonium bromide, ammonium iodide, hydrogen chloride, a hydrogen bromide, and hydrogen iodide are known, and it is preferred to use one or more substances chosen from these groups as a substance made to react to tin oxide. Especially, ammonium chloride is a more desirable substance from a viewpoint of reactivity with tin oxide, stability, and expense. As for the reaction of ammonium chloride and tin oxide, in order to enlarge reaction velocity enough, it is preferred to carry out above 350 \*\*.

[0019]In order to investigate the validity of the method B, an experiment which is described below was conducted. It mixed on weighing and metal tin and tin oxide were put into alumina crucible so that an oxygen density might be set to 700 ppm (saturation solubility of oxygen to melting tin in 1000 \*\*). Total weight was 400 g. This was heated at 1000 \*\* in a nitrogen atmosphere, and melting tin whose oxygen density is 700 ppm was produced. Then, it cooled slowly to each temperature of 1000 \*\* to 700 \*\*, 600 \*\*, and 500 \*\*. As a result, tin oxide carried out generation surfacing on the melting tin surface. Subsequently, ammonium chloride was made to react to the tin oxide which carried out generation surfacing, it was made chloridation tin, and chloridation tin of the gaseous state was removed.

[0020]With the sample cooled to 6 ppm and 500 \*\* with the sample cooled to 30 ppm and 600 \*\* with the sample cooled to 700 \*\* as a result of measuring the oxygen density in melting tin, it was 0.7 ppm. Each of these values was in agreement with the value of the saturation solubility of oxygen to melting tin at each temperature.

[0021]The temperature of melting tin of the tin bath of a float glass manufacturing plant usually serves as the minimum at a tin bath exit, and the temperature is about 600 \*\*. Therefore, the oxygen density in melting tin can be made with small 0.7 ppm more remarkable than the saturation solubility (6 ppm) of a tin bath exit by cooling melting tin to 500 \*\* and removing the tin oxide generated as a result as chloridation tin with ammonium chloride.

[0022]The oxygen density in melting tin is the bottom in fixed quantity by secondary ion mass



spectrometry (SIMS). Measurement of SIMS irradiates with a  $\text{Cs}^+$  primary ion beam the tin sample which cooled melting tin quickly and was solidified, and detects the  $\text{O}^-$  ion by which it was generated as a secondary ion. The standard sample used for a fixed quantity was produced with ion implantation.

[0023]The method B is explained using drawing 1 and drawing 2. Drawing 1 is a top view showing an example of the embodiment of this invention, and drawing 2 is the A-A sectional view. The tin circulation equipment 2 is installed in the tin bath 1, and as an arrow shows, melting tin circulates through the inside of it.

[0024]The melting tin extract mouth 8 is formed in the tin bath exit 10 neighborhood which pulls out the glass ribbon 11 which was floated on melting tin in the tin bath 1, and was fabricated to tabular, and melting tin is extracted from there, and after removing the tin oxide which exists in the inside of melting tin, or the melting tin surface by the tin oxide removal tub 3, it pushes in the melting tin return port 9, and returns in the tin bath 1.

[0025]The temperature of the melting tin 12 of the tin oxide removal tub 3 is lower than the tin temperature in the melting tin extract mouth 8, and it is made to turn into a temperature higher than the melting point of tin with the water-cooled cold plate 4. A desirable temperature of the melting tin 12 of the tin oxide removal tub 3 is a temperature lower 50 \*\* than the tin temperature in the melting tin extract mouth 8. After temperature up of the melting tin which came out of the tin oxide removal tub 3 is carried out using the heating plate 5 by an electric heating, it reaches the melting tin return port 9.

[0026]Into the nitrogen atmosphere 13 of the upper space of the melting tin 12, as an arrow shows, it pushes in the gas introducing pipe 6, and ammonium chloride gas is introduced, and it is made to react to tin oxide in the tin oxide removal tub 3. With the exhaust pipe 7, the chloridation tin gas generated by this reaction is discharged by the exterior of the tin oxide removal tub 3, as an arrow shows. As for ammonium chloride gas, it is preferred to be introduced into tin oxide removal tub 3 inside after having been heated by the same temperature as the melting tin 12.

[0027]Usually, at the tin bath exit 10 which is a minimum-temperature part of the tin bath 1, it is easy to generate tin oxide. Therefore, in order to remove tin oxide more efficiently, it is preferred to form the melting tin extract mouth 8 in the tin bath exit 10, as shown in drawing 1. As for the melting tin return port 9, in order to prevent extracting promptly the melting tin from which tin oxide was removed again, it is preferred to provide in the place distant from the melting tin extract mouth 8. It is preferred to extract melting tin from the tin bath lower stream, and to return to the tin bath upper stream, as specifically shown in drawing 1.

[0028]Drawing 3 plots the oxygen density and the tin oxide number of defects (the tin oxide number of defects in case an oxygen density is 8.1 ppm is set to 1) of melting tin in a tin bath exit in a float glass manufacturing plant. The temperature of melting tin of a tin bath exit is 600 \*\*, and is usually minimum temperature in tin bath. The saturation solubility of oxygen at 600 \*\* is 6 ppm.

[0029]Therefore, from drawing 3, by making the oxygen density of melting tin in a tin bath exit into less than the saturation solubility (6 ppm) at the minimum temperature (600 \*\* which is tin bath outlet temperature) of melting tin in tin bath shows that the tin oxide number of defects decreases rapidly.

[0030]

[Effect of the Invention]According to this invention, the manufacturing method of the float glass which can reduce tin oxide faults can be provided.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The sectional view showing an embodiment of the invention.

[Drawing 2]The A-A sectional view of drawing 1.

[Drawing 3]The graph which shows the oxygen density of melting tin in a tin bath exit, and the relation of the tin oxide number of defects (the tin oxide number of defects in case an oxygen density is 8.1 ppm is set to 1).

[Explanations of letters or numerals]

- 1: Tin bath
- 2: Tin circulation equipment
- 3: Tin oxide removal tub
- 4: Cold plate
- 5: Heating plate
- 6: Gas introducing pipe
- 7: Exhaust pipe
- 8: Melting tin extract mouth
- 9: Melting tin return port
- 10: Tin bath exit
- 11: Glass ribbon
- 12: Melting tin
- 13: Nitrogen atmosphere

[Translation done.]

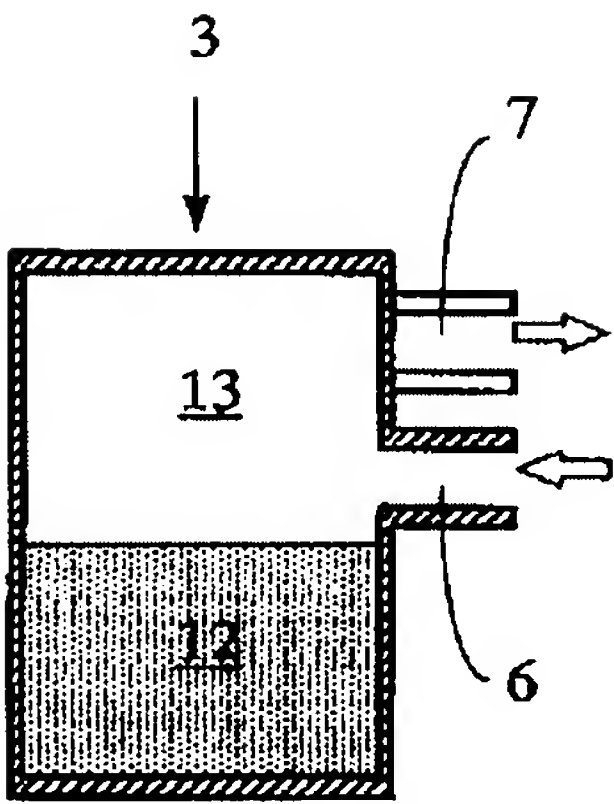
**\* NOTICES \***

**JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

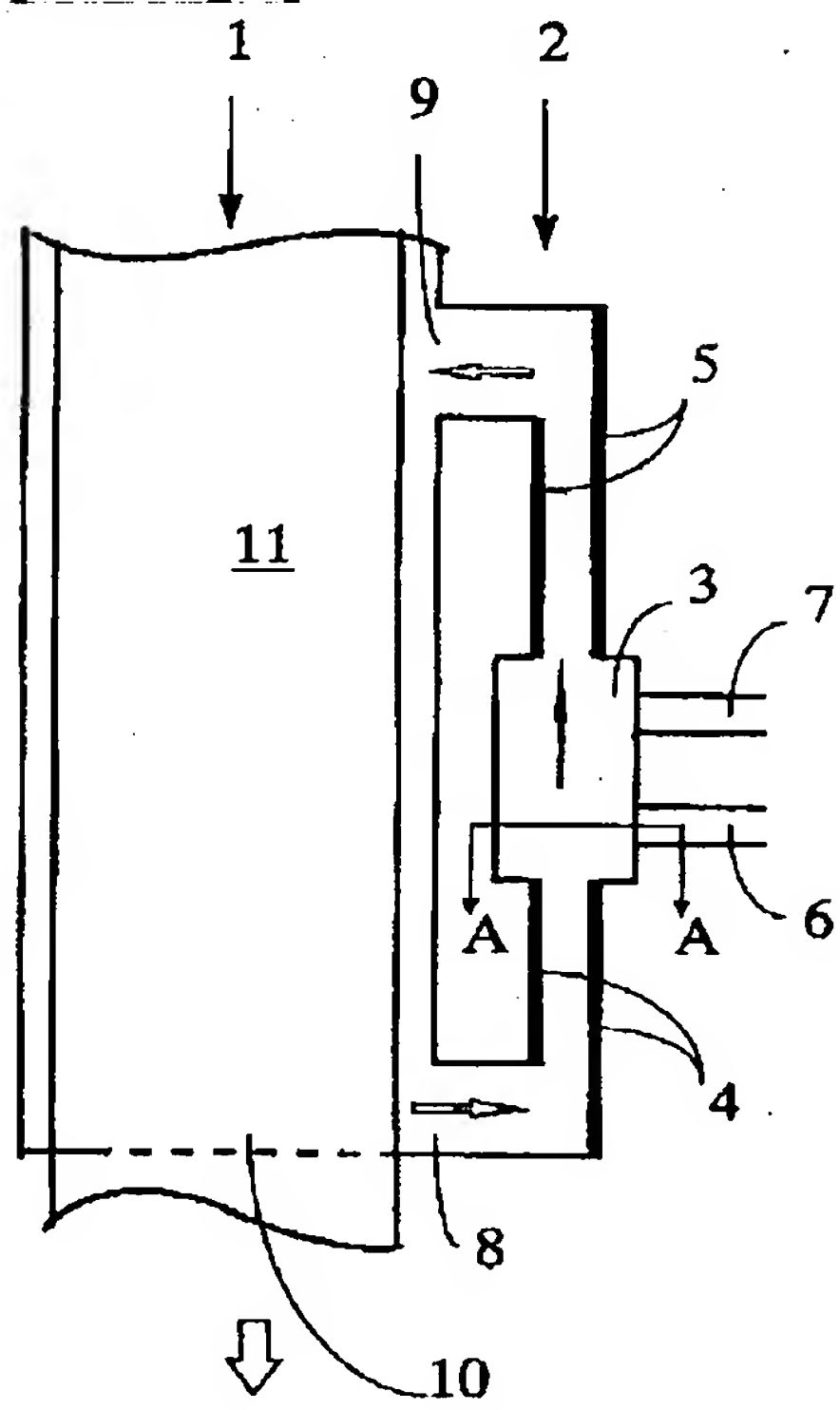
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

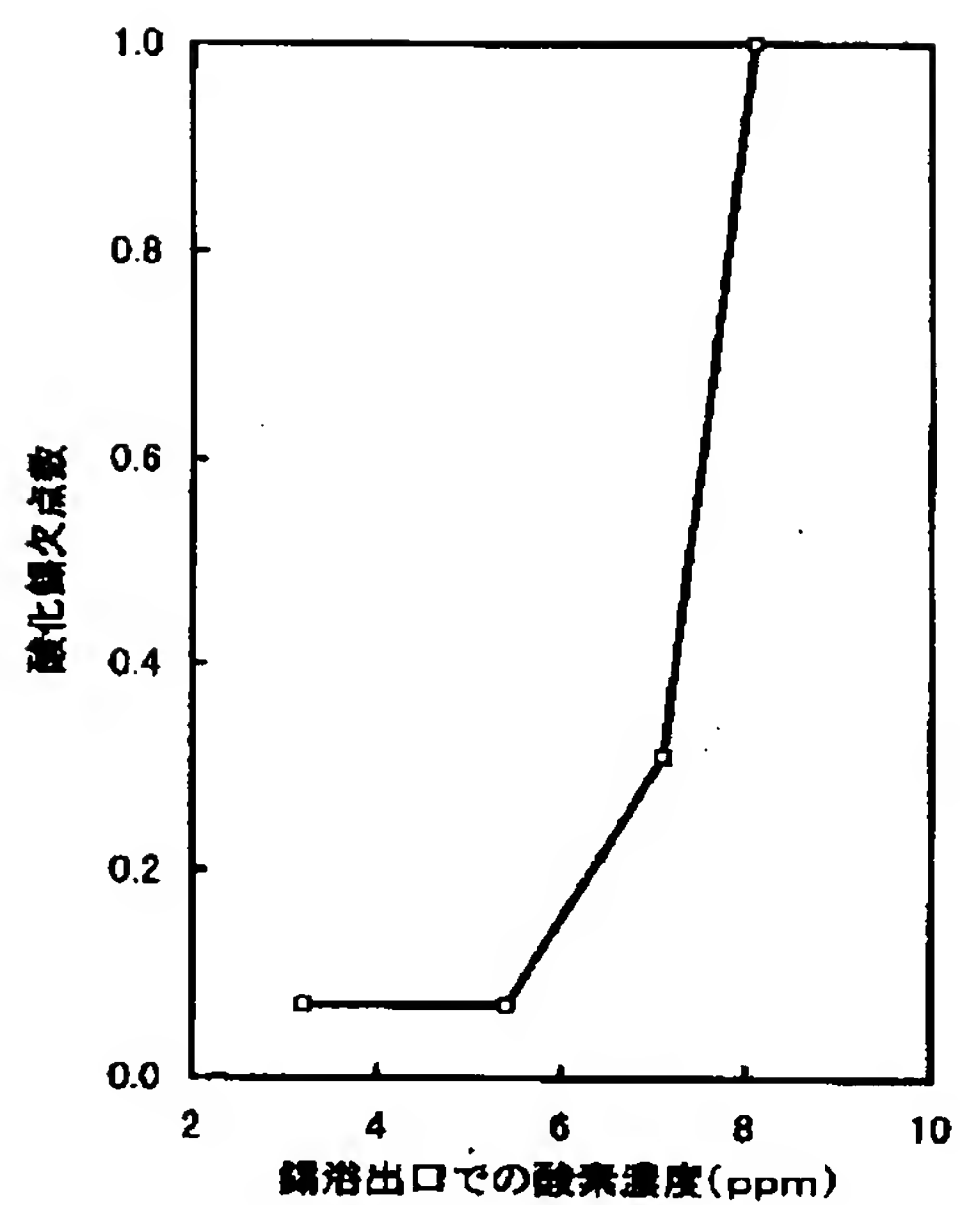
[Drawing 2]



[Drawing 1]



[Drawing 3]



[Translation done.]





**Espacenet**

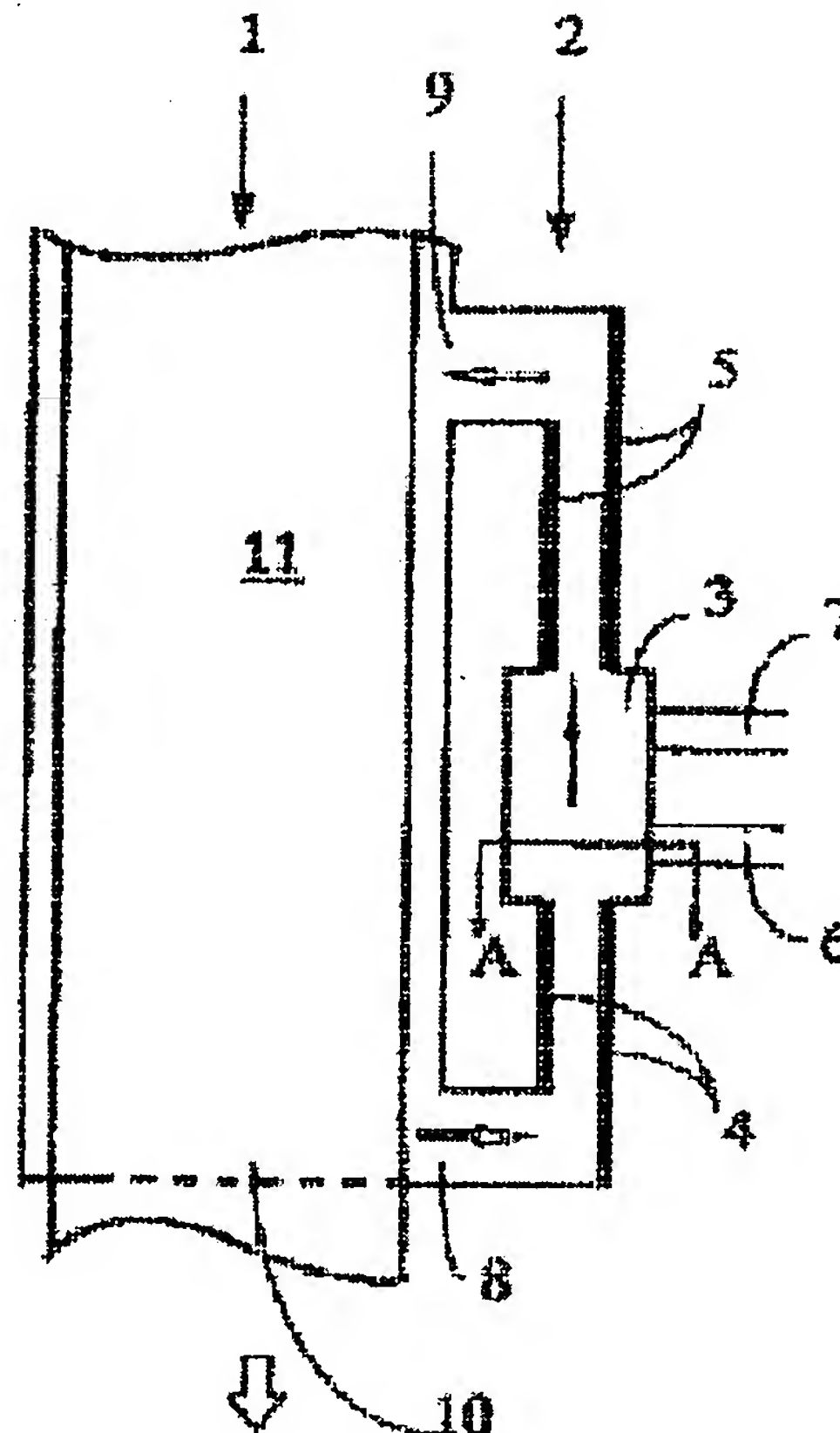
# Bibliographic data: JP 2000247658 (A)

## PRODUCTION OF FLOAT GLASS

**Publication date:** 2000-09-12  
**Inventor(s):** HAYASHI YASUO; MUKAI TAKASHI; TANII SHIRO; UEHORI TORU ±  
**Applicant(s):** ASAHI GLASS CO LTD ±  
**Classification:**  
 - International: **C03B18/18**; (IPC1-7): C03B18/18  
 - European: C03B18/18  
**Application number:** JP19990045498 19990223  
**Priority number(s):** JP19990045498 19990223  
**Also published as:** • JP 4281141 (B2)

### Abstract of JP 2000247658 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a process for producing float glass which decreases tin oxide defects. **SOLUTION:** The oxygen concentration in molten tin is controlled below the saturated solubility of the oxygen with respect to the molten tin in all places in a tin bath by such a method of withdrawing part of the molten tin in the tin bath 1 from a molten tin withdrawable port 8 and removing the oxygen dissolved in the molten tin in a tin oxide removal vessel 3, then returning the molten tin from a molten tin return port 9 into the tin bath 1.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000－247658  
(P2000－247658A)

(43)公開日 平成12年 9 月12日 (2000. 9. 12)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 3 B 18/18

識別記号

F I  
C 0 3 B 18/18

テーマコード\* (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11－45498  
(22)出願日 平成11年 2 月23日 (1999. 2. 23)

(71)出願人 000000044  
旭硝子株式会社  
東京都千代田区有楽町一丁目12番 1 号  
(72)発明者 林 泰夫  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内  
(72)発明者 向井 隆司  
神奈川県横浜市鶴見区末広町 1 丁目 1 番地  
旭硝子株式会社内  
(72)発明者 谷井 史朗  
神奈川県横浜市鶴見区末広町 1 丁目 1 番地  
旭硝子株式会社内

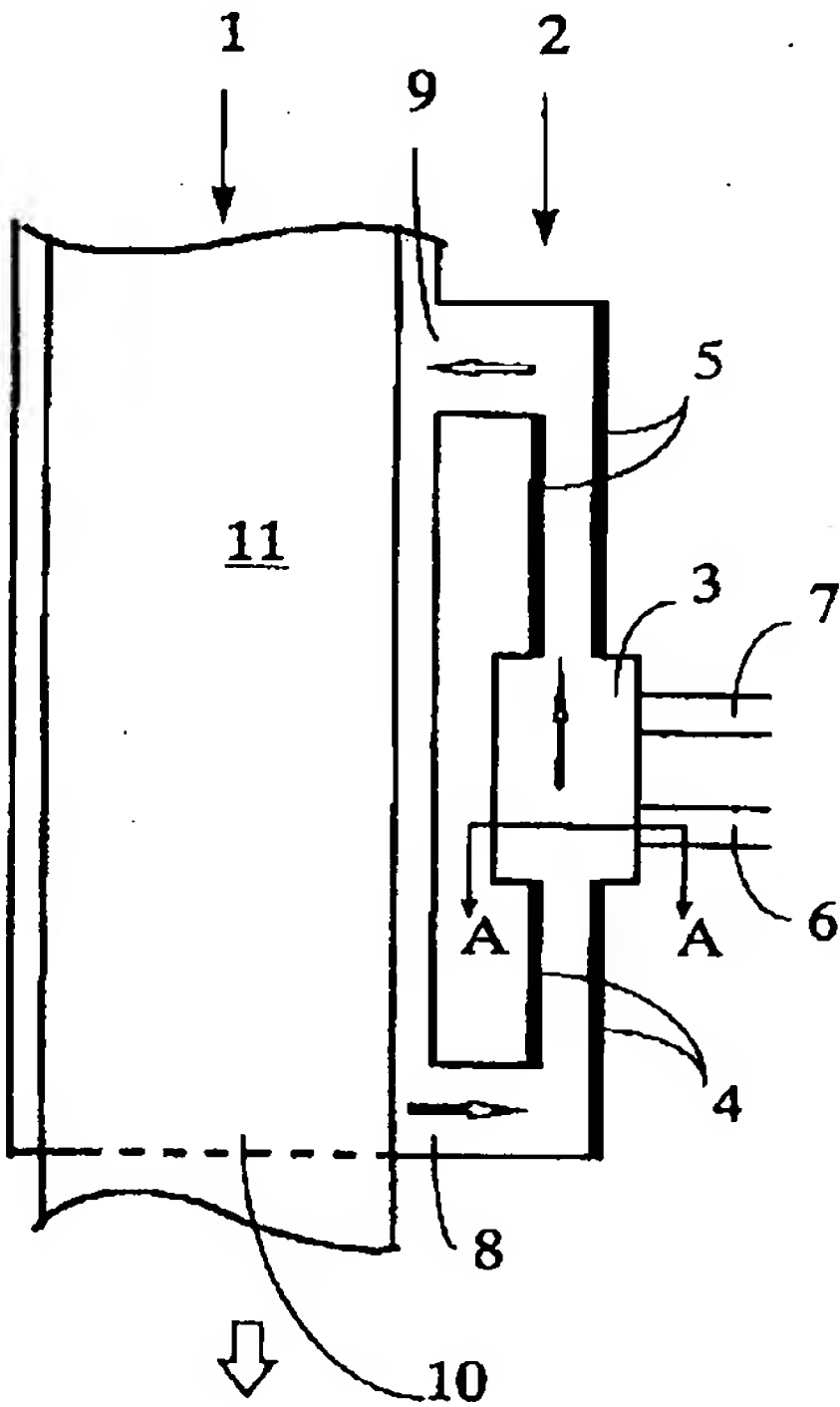
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フロートガラスの製造方法

(57)【要約】

【課題】酸化錫欠点を低減させるフロートガラスの製造方法を得る。

【解決手段】錫浴 1 内の溶融錫の一部を溶融錫拔出し口 8 から拔出し、酸化錫除去槽 3 にて溶融錫中に溶解している酸素を除去後、溶融錫戻し口 9 から錫浴 1 内に戻すなどの方法により、錫浴 1 内のすべての場所において、溶融錫中の酸素濃度を溶融錫に対する酸素の飽和溶解度未満にコントロールする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熔融金属浴内の熔融金属の上に熔融ガラスを浮かせて板ガラスを製造するフロートガラスの製造方法において、熔融金属浴内の熔融金属中の酸素濃度を、熔融金属浴内のすべての場所において、熔融金属に対する酸素の飽和溶解度未満にコントロールする、フロートガラスの製造方法。

【請求項 2】 熔融金属浴内の熔融金属の一部を熔融金属浴から抜き出し、抜き出した熔融金属に溶解している酸素を除去後、熔融金属浴に戻すことにより、熔融金属浴内の熔融金属中の酸素濃度を、熔融金属浴内のすべての場所において、熔融金属に対する酸素の飽和溶解度未満にコントロールする、請求項 1 記載のフロートガラスの製造方法。

【請求項 3】 熔融金属浴内の熔融金属の一部を熔融金属浴から抜き出し、抜き出した熔融金属を熔融金属浴内の熔融金属の最低温度未満であり熔融金属の凝固点よりも高い温度に冷却し、次に、熔融金属と酸素の反応によって生成し抜き出した熔融金属の中または表面に存在する金属酸化物を除去後、熔融金属浴内に戻すことにより、熔融金属浴内の熔融金属中の酸素濃度を、熔融金属浴内のすべての場所において、熔融金属に対する酸素の飽和溶解度未満にコントロールする、請求項 2 記載のフロートガラスの製造方法。

【請求項 4】 前記金属酸化物を、ろ過により除去する、請求項 3 記載のフロートガラスの製造方法。

【請求項 5】 前記金属酸化物を、金属酸化物と反応して気化する物質と反応させ、気化させることにより除去する、請求項 3 記載のフロートガラスの製造方法。

【請求項 6】 前記金属が錫である、請求項 1～5 のいずれか記載のフロートガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸化錫欠点などの、金属酸化物に由来する欠点を低減させる、フロートガラスの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 フロートガラスの製造においては、錫浴内の熔融錫への酸素の溶解を削減することが重要である。その理由の一つは、熔融錫中に溶解した酸素が、フロートガラスの下面または上面に付着して製品欠点となる酸化錫の生成原因となるからである。

【0003】 従来、錫浴内の熔融錫と酸素の接触を防止するために、錫浴はできるだけ密閉構造とされ、空気の侵入を防ぐために保護用雰囲気ガスとして高純度の窒素ガスが吹き込まれ、それでもなお侵入する微量の空気中の酸素を除去するために若干の水素ガスが同時に吹き込まれている。なお、空気中の酸素の侵入を防止するために、錫浴内の保護用雰囲気ガスの圧力は錫浴外部の大気圧よりも若干高目に設定されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 近年、製造歩留り向上のために、より一層の酸化錫欠点低減が求められている。この要求に応えるためには、熔融錫へ溶解してしまった酸素そのものを除去して錫浴内の熔融錫中の酸素濃度を低下させる直接的な方法をとる必要がある。

【0005】 従来より行われているフロートガラスの製造方法にあっては、錫浴内の熔融錫上部の酸素濃度を低下させることにより、熔融錫への酸素の溶解の削減を図っていた。しかし、いったん熔融錫へ溶解してしまった酸素の濃度を低下させる方法としてはこの方法は間接的であり、効果は限定的である。本発明は、以上の課題を解決するフロートガラスの製造方法の提供を目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、熔融金属浴内の熔融金属の上に熔融ガラスを浮かせて板ガラスを製造するフロートガラスの製造方法において、熔融金属浴内の熔融金属中の酸素濃度を、熔融金属浴内のすべての場所において、熔融金属に対する酸素の飽和溶解度未満にコントロールする、フロートガラスの製造方法を提供する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 フロートガラスの製造においては、通常は熔融金属として熔融錫が用いられ、また製品欠点として問題になる金属酸化物は酸化錫である。以下では、熔融金属として熔融錫を用い、製品欠点として問題になる金属酸化物が酸化錫である場合について述べる。なお、本発明における熔融金属浴または錫浴は概ね密閉構造の槽である。

【0008】 本発明では、錫浴内の熔融錫中の酸素濃度を、錫浴内のすべての場所において、熔融錫に対する酸素の飽和溶解度未満にする。これにより錫浴のいかなる場所においても酸素は過飽和状態になりえない。したがって、過飽和酸素が熔融錫と反応して生成する酸化錫の発生を防止できる。

【0009】 なお、熔融錫に対する酸素の飽和溶解度は温度低下とともに減少し、Trans. Faraday Soc., 61 (1965) 451 頁の (4) 式に基づく下式から求められる。下式において、 $c$  は原子% 表示の酸素の飽和溶解度、 $T$  は絶対温度表示の温度である。

## 【0010】

【数 1】  $\log_{10} [(1-c)^{1/2} c] = -5670/T + 4.12$

【0011】 錫浴内の熔融錫中の酸素濃度を、錫浴内のすべての場所において飽和溶解度未満にするためには、錫浴内の熔融錫を一部錫浴から抜き出して、熔融錫に溶解している酸素を熔融錫外に排出して、次に熔融錫を錫浴に戻すことが好ましい。熔融錫の全体ではなく一部を

対象とすることにより、溶融錫中の酸素濃度を効率的に低減できる。

【0012】本発明において、錫浴内の溶融錫中の酸素濃度を、錫浴内のすべての場所において飽和溶解度未満にする方法、すなわち、溶融錫に対する酸素の飽和溶解度が温度低下とともに減少することを利用する方法を以下に説明する。この方法は、錫浴内の溶融錫を抜き出して、錫浴内の溶融錫の最低温度未満であり錫の融点よりも高い温度に冷却し、次に溶融錫中または溶融錫表面に存在する酸化錫を除去し、次に抜き出した溶融錫を錫浴内に戻すものである。

【0013】この際、抜き出した溶融錫を錫浴内の溶融錫の最低温度未満であり錫の融点よりも高い温度に冷却することにより、錫浴内の溶融錫の最低温度に対する飽和溶解度以上に溶解している酸素は錫と反応して酸化錫になり、この酸化錫を除去する。その結果、錫浴内に戻された溶融錫の酸素濃度は錫浴内のすべての場所において飽和溶解度未満となる。酸化錫を除去する方法としては、ろ過を用いる方法Aや化学反応を用いる方法Bが挙げられる。

【0014】方法Aのろ過には溶融錫と反応しにくい物質を用いなければならない。この観点からは、リチウムアルミニウムシリケートを主成分とするもの、アルミナを主成分とするもの、アルミニウムシリケートを主成分とするもの、コージェライトを主成分とするものおよび炭化ケイ素を主成分とするものからなる群より選ばれる物質からなるセラミックフィルタを用いることが好ましい。どの物質を用いるかは、セラミックフィルタが受ける熱衝撃、応力、等の観点から決定される。

【0015】例えば、固定式でサイズが小さいセラミックフィルタは応力集中がなく機械的強度はさほど必要とせず、また錫中に完全に浸して使用すれば熱膨張特性に対する制限は少なく、さらに600℃前後での使用であれば高温強度も小さくて済む。この場合は、安価なアルミニウムシリケートを主成分とするものを選べば充分である。

【0016】一方、可動式または大きなサイズの場合は応力集中があるために機械的強度を上げる必要があり、炭化ケイ素を主成分とするものの使用が好ましい。さらに高温の1100℃程度で使用する場合は、高温強度を上げる必要があり、アルミナを主成分とするものを使用することが好ましい。セラミックフィルタの一部が溶融錫に浸るような場合は、セラミックフィルタと溶融錫の熱膨張差による破壊を防ぐために熱膨張係数を小さくする必要があり、リチウムアルミニウムシリケートまたはコージェライトを主成分とするものの使用が好ましい。

【0017】また、溶融錫は表面張力が高いため、充分なるろ過性能を得るためには、平均細孔径が600 $\mu$ m～2000 $\mu$ mであり、気孔率が60%以上であるセラミックフィルタを用いることが好ましい。平均細孔径が6

00 $\mu$ m未満の場合、圧力損失が大きすぎて溶融錫はセラミックフィルタを通過できないおそれがある。平均細孔径が2000 $\mu$ mを超える場合、ろ過すべき酸化錫が通過するおそれがある。気孔率が60%未満の場合、圧力損失が大きすぎて溶融錫はセラミックフィルタを通過できないおそれがある。

【0018】方法Bは、酸化錫と反応して気化する物質と酸化錫とを反応させ、その反応生成物を外部に排出するものである。酸化錫と反応し、その反応生成物が気体となる物質としては、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、塩化水素、臭化水素およびヨウ化水素が知られており、酸化錫と反応させる物質としてはこれらの群より選ばれる1以上の物質を用いることが好ましい。なかでも、塩化アンモニウムは、酸化錫との反応性、安定性および費用の観点から、より好ましい物質である。塩化アンモニウムと酸化錫との反応は、反応速度を十分に大きくするために350℃以上で実施することが好ましい。

【0019】方法Bの有効性を調べるために以下に述べるような実験を行った。アルミナ坩堝に、酸素濃度が700ppm(1000℃での溶融錫に対する酸素の飽和溶解度)となるように金属錫と酸化錫を秤量のうえ、混合して入れた。合計重量は400gとした。これを窒素雰囲気中で1000℃に加熱し、酸素濃度が700ppmの溶融錫を作製した。その後、1000℃から700℃、600℃、500℃の各温度までゆっくり冷した。その結果、溶融錫表面に酸化錫が生成浮上した。次いで、生成浮上した酸化錫に塩化アンモニウムを反応させて塩化錫にし、気体状態の塩化錫を除去した。

【0020】溶融錫中の酸素濃度を測定した結果、700℃まで冷したサンプルでは30ppm、600℃まで冷したサンプルでは6ppm、500℃まで冷したサンプルでは0.7ppmであった。これらの値はいずれも各温度における溶融錫に対する酸素の飽和溶解度の値と一致した。

【0021】フロートガラス製造プラントの錫浴の溶融錫の温度は、通常は錫浴出口で最低となり、その温度は約600℃である。したがって、溶融錫を500℃まで冷却し、その結果生成した酸化錫を塩化アンモニウムにより塩化錫として除去することにより、溶融錫中の酸素濃度を錫浴出口の飽和溶解度(6ppm)より著しく小さい0.7ppmとなしうる。

【0022】なお、溶融錫中の酸素濃度は二次イオン質量分析法(SIMS)により定量した。SIMSの測定は、溶融錫を急速に冷却して同化させた錫サンプルにCs<sup>+</sup>一次イオンビームを照射し、二次イオンとして発生したO<sup>-</sup>イオンを検出するものである。定量に用いる標準試料は、イオン注入法により作製した。

【0023】方法Bを、図1および図2を用いて説明する。図1は本発明の実施形態の一例を示す平面図であ



り、図2はそのA-A断面図である。錫浴1には錫循環設備2が設置され、その中を矢印で示すように溶融錫が循環する。

【0024】錫浴1内の溶融錫の上に浮かせて板状に成形したガラスリボン11を引き出す錫浴出口10付近に溶融錫拔出し口8を設け、そこから溶融錫を抜き出し、酸化錫除去槽3で溶融錫中または溶融錫表面に存在する酸化錫を除去後、溶融錫戻し口9をとおして錫浴1内に戻す。

【0025】酸化錫除去槽3の溶融錫12の温度は、水冷された冷却板4により、溶融錫拔出し口8における錫温度よりも低く、錫の融点よりも高い温度となるようにする。酸化錫除去槽3の溶融錫12の好ましい温度は、溶融錫拔出し口8における錫温度よりも50℃低い温度である。酸化錫除去槽3を出た溶融錫は電気加熱による加熱板5を用いて昇温された後、溶融錫戻し口9に達する。

【0026】酸化錫除去槽3においては、溶融錫12の上部空間の窒素雰囲気13中に、矢印で示すように気体導入管6をとおして塩化アンモニウムガスを導入し、酸化錫と反応させる。この反応によって生成した塩化錫ガスは排気管7により、矢印で示すように酸化錫除去槽3の外部に排出される。なお、塩化アンモニウムガスは溶融錫12と同じ温度に加熱された状態で酸化錫除去槽3内部に導入されることが好ましい。

【0027】通常は錫浴1の最低温度部である錫浴出口10において酸化錫が生成しやすい。したがって、酸化錫をより効率的に除去するためには、図1に示すように溶融錫拔出し口8を錫浴出口10に設けることが好ましい。また、酸化錫が除去された溶融錫を直ちに再度抜き出すことを防止するために、溶融錫戻し口9は溶融錫拔出し口8から離れた場所に設けることが好ましい。具体的には図1に示すように、溶融錫は錫浴下流から抜き出し、錫浴上流に戻すことが好ましい。

【0028】図3は、フロートガラス製造プラントにお

ける、錫浴出口での溶融錫の酸素濃度と酸化錫欠点数（酸素濃度が8.1ppmのときの酸化錫欠点数を1とする）をプロットしたものである。錫浴出口の溶融錫の温度は600℃であり、通常は錫浴内における最低温度である。また、600℃における酸素の飽和溶解度は6ppmである。

【0029】したがって図3から、錫浴出口での溶融錫の酸素濃度を、錫浴内の溶融錫の最低温度（錫浴出口温度である600℃）における飽和溶解度（6ppm）未満にすることにより、酸化錫欠点数が急減することがわかる。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、酸化錫欠点を削減できるフロートガラスの製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態を示す断面図。

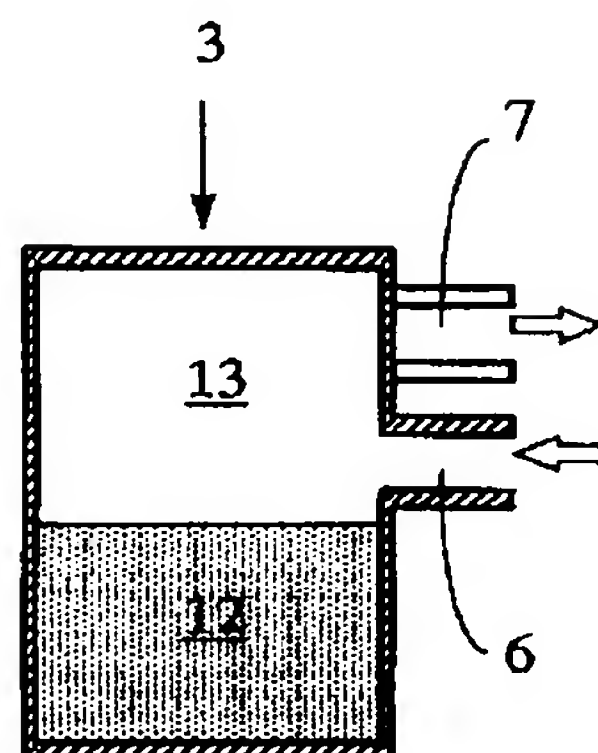
【図2】図1のA-A断面図。

【図3】錫浴出口での溶融錫の酸素濃度と酸化錫欠点数（酸素濃度が8.1ppmのときの酸化錫欠点数を1とする）の関係を示すグラフ。

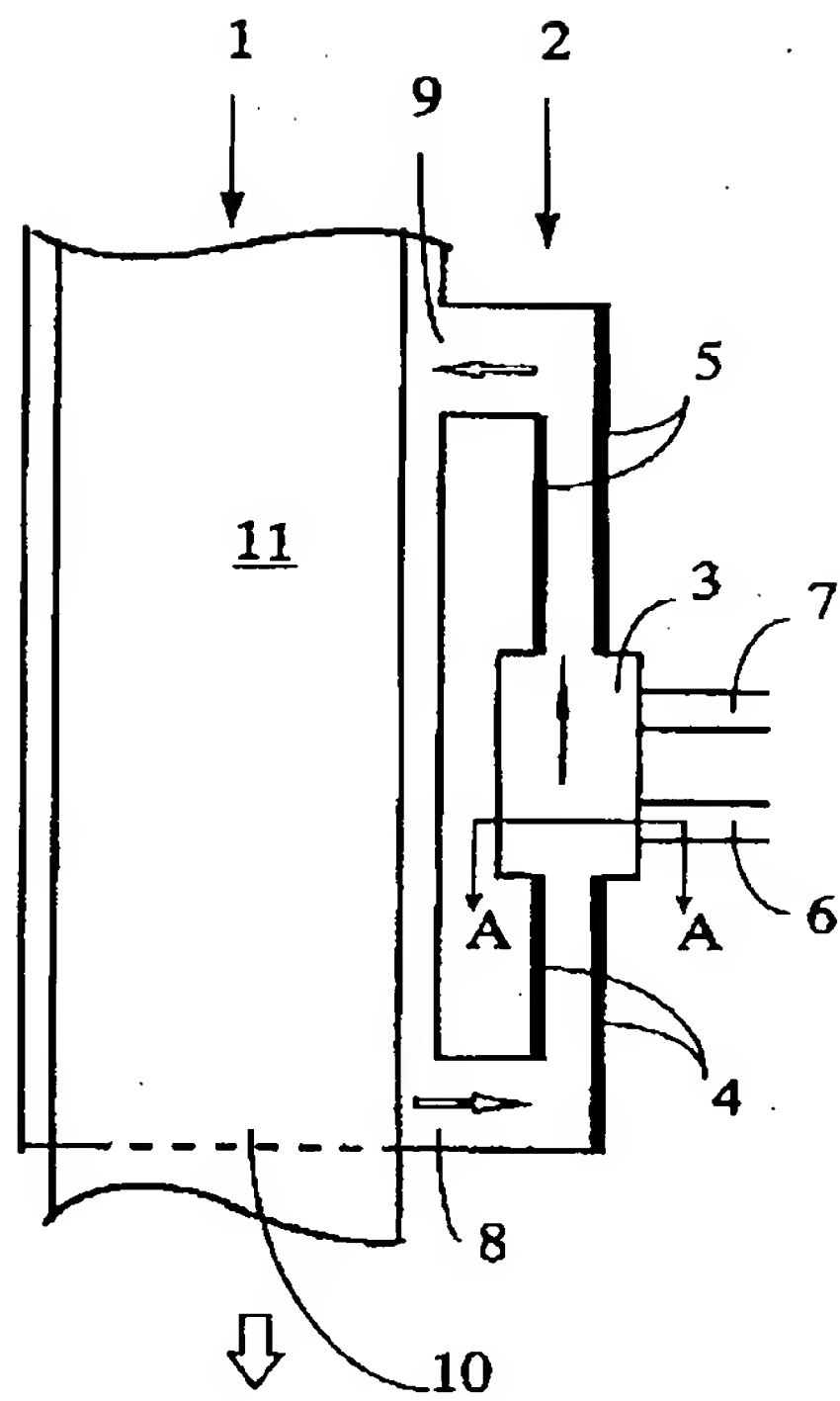
【符号の説明】

- 1：錫浴
- 2：錫循環設備
- 3：酸化錫除去槽
- 4：冷却板
- 5：加熱板
- 6：気体導入管
- 7：排気管
- 8：溶融錫拔出し口
- 9：溶融錫戻し口
- 10：錫浴出口
- 11：ガラスリボン
- 12：溶融錫
- 13：窒素雰囲気

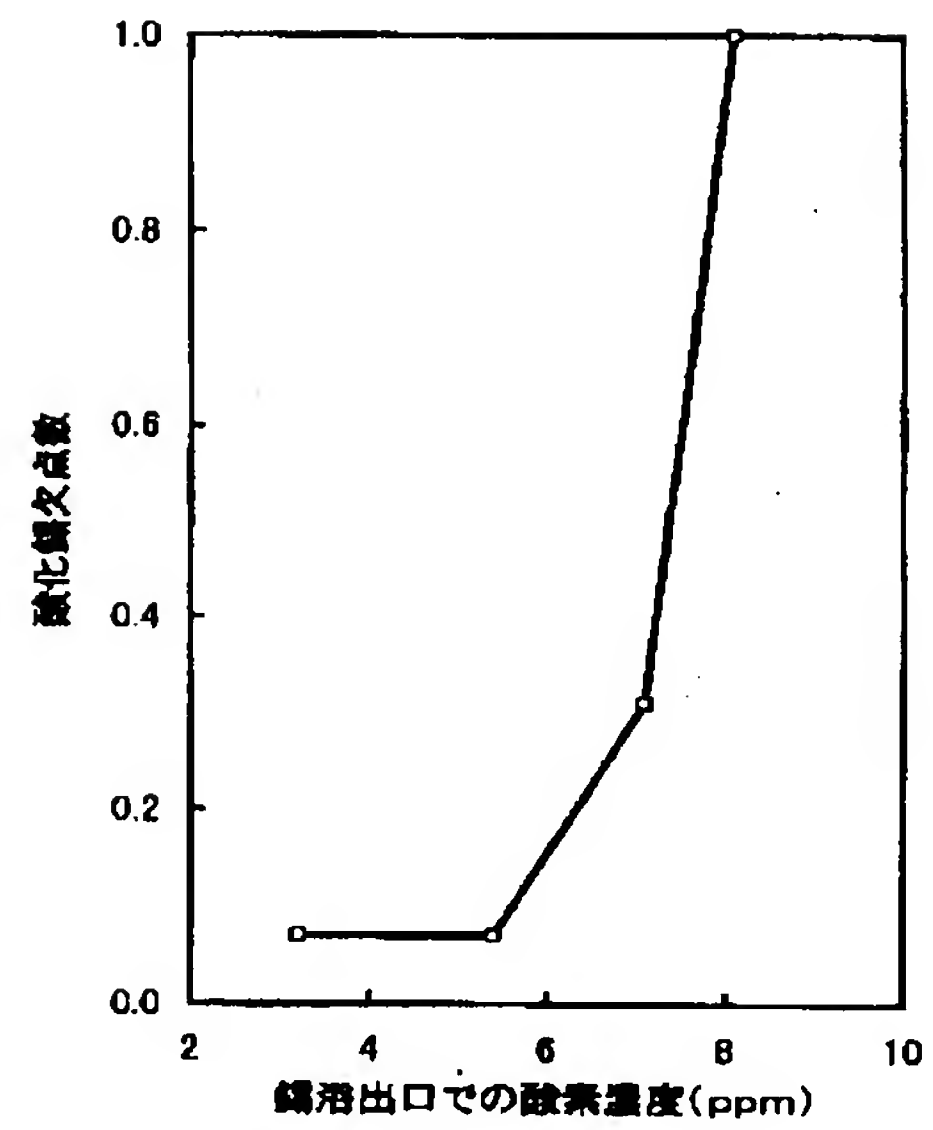
【図2】



【図1】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 上堀 徹  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成17年11月24日(2005.11.24)

【公開番号】特開2000-247658(P2000-247658A)

【公開日】平成12年9月12日(2000.9.12)

【出願番号】特願平11-45498

【国際特許分類第7版】

C O 3 B 18/18

【F I】

C O 3 B 18/18

【手続補正書】

【提出日】平成17年10月5日(2005.10.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】フLOATガラスの製造方法およびその装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】

熔融金属浴内の熔融金属の上に熔融ガラスを浮かせて板ガラスを製造するフLOATガラスの製造方法において、熔融金属浴内の熔融金属中の酸素濃度を、熔融金属浴内のすべての場所において、熔融金属に対する酸素の飽和溶解度未満にコントロールする、フLOATガラスの製造方法。

【請求項2】

熔融金属浴内の熔融金属の一部を熔融金属浴から抜き出し、抜き出した熔融金属に溶解している酸素を除去後、熔融金属浴に戻すことにより、熔融金属浴内の熔融金属中の酸素濃度を、熔融金属浴内のすべての場所において、熔融金属に対する酸素の飽和溶解度未満にコントロールする、請求項1記載のフLOATガラスの製造方法。

【請求項3】

熔融金属浴内の熔融金属の一部を熔融金属浴から抜き出し、抜き出した熔融金属を熔融金属浴内の熔融金属の最低温度未満であり熔融金属の凝固点よりも高い温度に冷却し、次に、熔融金属と酸素との反応によって生成された熔融金属の中または表面に存在する金属酸化物を除去後、熔融金属浴内に戻すことにより、熔融金属浴内の熔融金属中の酸素濃度を、熔融金属浴内のすべての場所において、熔融金属に対する酸素の飽和溶解度未満にコントロールする、請求項2記載のフLOATガラスの製造方法。

【請求項4】

前記金属酸化物を、ろ過により除去する、請求項3記載のフLOATガラスの製造方法。

【請求項5】

前記金属酸化物を、金属酸化物と反応して気化する物質、と反応させ、気化させることにより除去する、請求項3記載のフLOATガラスの製造方法。

【請求項6】

前記金属が錫である、請求項1～5のいずれか記載のフLOATガラスの製造方法。

【請求項7】

錫浴内の熔融錫の上に熔融ガラスを浮かせて板ガラスを製造するフLOATガラスの製造装置において、錫浴内の熔融錫中の酸素濃度を、錫浴内のすべての場所において熔融錫に対する酸素の飽和溶解度未満にコントロールする酸化錫除去槽を備える錫循環設備が設け

られたフロートガラスの製造装置。

【請求項 8】

錫浴内の熔融錫の上に熔融ガラスを浮かせて板ガラスを製造するフロートガラスの製造装置において、錫浴内の熔融錫の一部を錫浴から抜き出す熔融錫抜き口と前記錫浴から抜き出した熔融錫を錫浴に戻す熔融錫戻し口とを備え、かつ、前記錫浴から抜き出した熔融錫に溶解している酸素を除去する酸化錫除去槽を備える、錫循環設備が設けられたフロートガラスの製造装置。

【請求項 9】

前記熔融錫抜き口と前記酸化錫除去槽との間に、前記錫浴から抜き出した熔融錫を錫浴内の熔融錫の最低温度未満であり熔融錫の凝固点よりも高い温度に冷却する冷却板が設けられた請求項 8 に記載のフロートガラスの製造装置。

【請求項 10】

前記酸化錫除去槽は、酸化錫をろ過するろ過装置からなる請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載のフロートガラスの製造装置。

【請求項 11】

前記酸化錫除去槽は、熔融錫の上部空間の窒素雰囲気中に酸化錫と反応して気化する物質を導入する気体導入管と、前記反応して気化した生成物を外部に排出する排気管と、からなる請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載のフロートガラスの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化錫欠点などの、金属酸化物に由来する欠点を低減させる、フロートガラスの製造方法およびその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

フロートガラスの製造においては、錫浴内の熔融錫への酸素の溶解を削減することが重要である。その理由の一つは、熔融錫中に溶解した酸素が、フロートガラスの下面または上面に付着して製品欠点となる酸化錫の生成原因となるからである。

【0003】

従来、錫浴内の熔融錫と酸素の接触を防止するために、錫浴はできるだけ密閉構造とされ、空気の侵入を防ぐために保護用雰囲気ガスとして高純度の窒素ガスが吹き込まれ、それでもなお侵入する微量の空気中の酸素を除去するために若干の水素ガスが同時に吹き込まれている。なお、空気中の酸素の侵入を防止するために、錫浴内の保護用雰囲気ガスの圧力は錫浴外部の大気圧よりも若干高目に設定されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

近年、製造歩留り向上のために、より一層の酸化錫欠点低減が求められている。この要求に応えるためには、熔融錫へ溶解してしまった酸素そのものを除去して錫浴内の熔融錫中の酸素濃度を低下させる直接的な方法をとる必要がある。

【0005】

従来より行われているフロートガラスの製造方法にあっては、錫浴内の熔融錫上部の酸素濃度を低下させることにより、熔融錫への酸素の溶解の削減を図っていた。しかし、いったん熔融錫へ溶解してしまった酸素の濃度を低下させる方法としてはこの方法は間接的であり、効果は限定的である。

本発明は、以上の課題を解決するフロートガラスの製造方法およびその装置の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、熔融金属浴内の熔融金属の上に熔融ガラスを浮かせて板ガラスを製造するフロートガラスの製造方法において、熔融金属浴内の熔融金属中の酸素濃度を、熔融金属浴

内のすべての場所において、溶融金属に対する酸素の飽和溶解度未満にコントロールする、フロートガラスの製造方法およびその装置を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

フロートガラスの製造においては、通常は溶融金属として溶融錫が用いられ、また製品欠点として問題になる金属酸化物は酸化錫である。以下では、溶融金属として溶融錫を用い、製品欠点として問題になる金属酸化物が酸化錫である場合について述べる。なお、本発明における溶融金属浴または錫浴は概ね密閉構造の槽である。

【0008】

本発明では、錫浴内の溶融錫中の酸素濃度を、錫浴内のすべての場所において、溶融錫に対する酸素の飽和溶解度未満にする。これにより錫浴のいかなる場所においても酸素は過飽和状態になりえない。したがって、過飽和酸素が溶融錫と反応して生成する酸化錫の発生を防止できる。

【0009】

なお、溶融錫に対する酸素の飽和溶解度は温度低下とともに減少し、Trans. Faraday Soc., 61 (1965) 451頁の(4)式に基づく下式から求められる。下式において、 $c$ は原子%表示の酸素の飽和溶解度、 $T$ は絶対温度表示の温度である。

【0010】

【数1】

$$\log_{10} [(1-c)^{1/2} c] = -5670/T + 4.12$$

【0011】

錫浴内の溶融錫中の酸素濃度を、錫浴内のすべての場所において飽和溶解度未満にするためには、錫浴内の溶融錫を一部錫浴から抜き出して、溶融錫に溶解している酸素を溶融錫外に排出して、次に溶融錫を錫浴に戻すことが好ましい。溶融錫の全体ではなく一部を対象とすることにより、溶融錫中の酸素濃度を効率的に低減できる。

【0012】

本発明において、錫浴内の溶融錫中の酸素濃度を、錫浴内のすべての場所において飽和溶解度未満にする方法、すなわち、溶融錫に対する酸素の飽和溶解度が温度低下とともに減少することを利用する方法を以下に説明する。

この方法は、錫浴内の溶融錫を抜き出して、錫浴内の溶融錫の最低温度未満であり錫の融点よりも高い温度に冷却し、次に溶融錫中または溶融錫表面に存在する酸化錫を除去し、次に抜き出した溶融錫を錫浴内に戻すものである。

【0013】

この際、抜き出した溶融錫を錫浴内の溶融錫の最低温度未満であり錫の融点よりも高い温度に冷却することにより、錫浴内の溶融錫の最低温度に対する飽和溶解度以上に溶解している酸素は錫と反応して酸化錫になり、この酸化錫を除去する。その結果、錫浴内に戻された溶融錫の酸素濃度は錫浴内のすべての場所において飽和溶解度未満となる。

酸化錫を除去する方法としては、ろ過を用いる方法Aや化学反応を用いる方法Bが挙げられる。

【0014】

方法Aのろ過には溶融錫と反応しにくい物質を用いなければならない。この観点からは、リチウムアルミニウムシリケートを主成分とするもの、アルミナを主成分とするもの、アルミニウムシリケートを主成分とするもの、コーゼライトを主成分とするものおよび炭化ケイ素を主成分とするものからなる群より選ばれる物質からなるセラミックフィルタを用いることが好ましい。

どの物質を用いるかは、セラミックフィルタが受ける熱衝撃、応力、等の観点から決定される。

【0015】

例えば、固定式でサイズが小さいセラミックフィルタは応力集中がなく機械的強度はさほど必要とせず、また錫中に完全に浸して使用すれば熱膨張特性に対する制限は少なく、さらに600℃前後での使用であれば高温強度も小さくて済む。この場合は、安価なアルミニウムシリケートを主成分とするものを選べば充分である。

【0016】

一方、可動式または大きなサイズの場合は応力集中があるために機械的強度を上げる必要があり、炭化ケイ素を主成分とするものの使用が好ましい。さらに高温の1100℃程度で使用する場合は、高温強度を上げる必要があり、アルミナを主成分とするものを使用することが好ましい。セラミックフィルタの一部が熔融錫に浸るような場合は、セラミックフィルタと熔融錫の熱膨張差による破壊を防ぐために熱膨張係数を小さくする必要があり、リチウムアルミニウムシリケートまたはコーゼライトを主成分とするものの使用が好ましい。

【0017】

また、熔融錫は表面張力が高いので、充分なる過性能を得るためには、平均細孔径が600 $\mu$ m～2000 $\mu$ mであり、気孔率が60%以上であるセラミックフィルタを用いることが好ましい。平均細孔径が600 $\mu$ m未満の場合、圧力損失が大きすぎて熔融錫はセラミックフィルタを通過できないおそれがある。平均細孔径が2000 $\mu$ mを超える場合、ろ過すべき酸化錫が通過するおそれがある。気孔率が60%未満の場合、圧力損失が大きすぎて熔融錫はセラミックフィルタを通過できないおそれがある。

【0018】

方法Bは、酸化錫と反応して気化する物質と酸化錫とを反応させ、その反応生成物を外部に排出するものである。

酸化錫と反応し、その反応生成物が気体となる物質としては、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、塩化水素、臭化水素およびヨウ化水素が知られており、酸化錫と反応させる物質としてはこれらの群より選ばれる1以上の物質を用いることが好ましい。なかでも、塩化アンモニウムは、酸化錫との反応性、安定性および費用の観点から、より好ましい物質である。

塩化アンモニウムと酸化錫との反応は、反応速度を十分に大きくするために350℃以上で実施することが好ましい。

【0019】

方法Bの有効性を調べるために以下に述べるような実験を行った。

アルミナ坩堝に、酸素濃度が700ppm(1000℃での熔融錫に対する酸素の飽和溶解度)となるように金属錫と酸化錫を秤量のうえ、混合して入れた。合計重量は400gとした。これを窒素雰囲気中で1000℃に加熱し、酸素濃度が700ppmの熔融錫を作製した。その後、1000℃から700℃、600℃、500℃の各温度までゆっくり冷した。その結果、熔融錫表面に酸化錫が生成浮上した。次いで、生成浮上した酸化錫に塩化アンモニウムを反応させて塩化錫にし、気体状態の塩化錫を除去した。

【0020】

熔融錫中の酸素濃度を測定した結果、700℃まで冷したサンプルでは30ppm、600℃まで冷したサンプルでは6ppm、500℃まで冷したサンプルでは0.7ppmであった。これらの値はいずれも各温度における熔融錫に対する酸素の飽和溶解度の値と一致した。

【0021】

フロートガラス製造プラントの錫浴の熔融錫の温度は、通常は錫浴出口で最低となり、その温度は約600℃である。したがって、熔融錫を500℃まで冷却し、その結果生成した酸化錫を塩化アンモニウムにより塩化錫として除去することにより、熔融錫中の酸素濃度を錫浴出口の飽和溶解度(6ppm)より著しく小さい0.7ppmとなしうる。

【0022】

なお、熔融錫中の酸素濃度は二次イオン質量分析法(SIMS)により定量した。SIMSの測定は、熔融錫を急速に冷却して固化させた錫サンプルにCs<sup>+</sup>一次イオンビーム



を照射し、二次イオンとして発生した $O^-$ イオンを検出するものである。定量に用いる標準試料は、イオン注入法により作製した。

【0023】

方法Bを、図1および図2を用いて説明する。図1は本発明の実施形態の一例を示す平面図であり、図2はそのA-A断面図である。

錫浴1には錫循環設備2が設置され、その中を矢印で示すように熔融錫が循環する。

【0024】

錫浴1内の熔融錫の上に浮かせて板状に成形したガラスリボン11を引き出す錫浴出口10付近に熔融錫拔出し口8を設け、そこから熔融錫を抜き出し、酸化錫除去槽3で熔融錫中または熔融錫表面に存在する酸化錫を除去後、熔融錫戻し口9をとおして錫浴1内に戻す。

【0025】

酸化錫除去槽3の熔融錫12の温度は、水冷された冷却板4により、熔融錫拔出し口8における錫温度よりも低く、錫の融点よりも高い温度となるようにする。酸化錫除去槽3の熔融錫12の好ましい温度は、熔融錫拔出し口8における錫温度よりも50℃低い温度である。酸化錫除去槽3を出た熔融錫は電気加熱による加熱板5を用いて昇温された後、熔融錫戻し口9に達する。

【0026】

酸化錫除去槽3においては、熔融錫12の上部空間の窒素雰囲気13中に、矢印で示すように気体導入管6をとおして塩化アンモニウムガスを導入し、酸化錫と反応させる。この反応によって生成した塩化錫ガスは排気管7により、矢印で示すように酸化錫除去槽3の外部に排出される。なお、塩化アンモニウムガスは熔融錫12と同じ温度に加熱された状態で酸化錫除去槽3内部に導入されることが好ましい。

【0027】

通常は錫浴1の最低温度部である錫浴出口10において酸化錫が生成しやすい。したがって、酸化錫をより効率的に除去するためには、図1に示すように熔融錫拔出し口8を錫浴出口10に設けることが好ましい。また、酸化錫が除去された熔融錫を直ちに再度抜き出すことを防止するために、熔融錫戻し口9は熔融錫拔出し口8から離れた場所に設けることが好ましい。具体的には図1に示すように、熔融錫は錫浴下流から抜き出し、錫浴上流に戻すことが好ましい。

【0028】

図3は、フロートガラス製造プラントにおける、錫浴出口での熔融錫の酸素濃度と酸化錫欠点数（酸素濃度が8.1ppmのときの酸化錫欠点数を1とする）をプロットしたものである。錫浴出口の熔融錫の温度は600℃であり、通常は錫浴内における最低温度である。また、600℃における酸素の飽和溶解度は6ppmである。

【0029】

したがって図3から、錫浴出口での熔融錫の酸素濃度を、錫浴内の熔融錫の最低温度（錫浴出口温度である600℃）における飽和溶解度（6ppm）未満にすることにより、酸化錫欠点数が急減することがわかる。

【0030】

【発明の効果】

本発明によれば、酸化錫欠点を削減できるフロートガラスの製造方法およびその装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態を示す断面図。

【図2】 図1のA-A断面図。

【図3】 錫浴出口での熔融錫の酸素濃度と酸化錫欠点数（酸素濃度が8.1ppmのときの酸化錫欠点数を1とする）の関係を示すグラフ。

【符号の説明】

1：錫浴

- 2 : 錫循環設備
- 3 : 酸化錫除去槽
- 4 : 冷却板
- 5 : 加熱板
- 6 : 気体導入管
- 7 : 排気管
- 8 : 溶融錫拔出し口
- 9 : 溶融錫戻し口
- 10 : 錫浴出口
- 11 : ガラスリボン
- 12 : 溶融錫
- 13 : 窒素雰囲気